

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 2 9 1 3 0

(43)公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 8 月 2 4 日

| (51)Int.Cl. | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|---|------|--------|-------------|--------|
| C23C 14/34 | | | C23C 14/34 | A |
| C22F 1/18 | | | C22F 1/18 | H |
| H01L 21/285 | | | H01L 21/285 | S |
| // C22F 1/00 | 601 | | C22F 1/00 | 601 |
| | 613 | | | 613 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 8 O L 外国語出願 (全 2 9 頁) 最終頁に続く | | | | |

| | | | |
|-------------|--------------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平 1 0 - 2 2 9 8 3 3 | (71)出願人 | 5 9 6 1 7 7 3 7 5 マテリアルズ リサーチ コーポレーショ ン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 0 9 6 2 オレンジバーグ ルート 3 0 3 5 6 0 |
| (22)出願日 | 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 8 月 1 4 日 | (72)発明者 | スレッシュ アンナバラブ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 7 0 2 0 エッジウォーター エー ビー ティアー ナンバー 5 ジー ワン ハ ドソン ハーバー |
| (31)優先権主張番号 | 0 8 / 9 1 1 5 3 9 | (74)代理人 | 弁理士 小池 晃 (外 2 名) |
| (32)優先日 | 1 9 9 7 年 8 月 1 4 日 | | |
| (33)優先権主張国 | 米国 (U S) | | |

(54)【発明の名称】スパッタリングターゲット及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ターゲット粒子の大きさが均一で、理想的に (1 0 3) 結晶配向された高純度多結晶チタンターゲット及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 電子ビーム鋳造されたビレットを熱間加工することによって作製された直径 5 インチの微粒子チタンビレットを用いることで、約 1 0 μ m ~ 約 5 0 0 μ m の均一な大きさの粒子が得られる。8 0 % 以上の (1 0 3) 結晶配向は、粒子の大きさを均一で最適なものにすることで実現される。その結果、並行板スパッタリングの蒸着率及びスルーホール底面部の被覆率が向上し、(0 0 2) 配向の割合の多いチタン薄膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微粒子多結晶高純度であり、80%以上が(103)結晶配向とされているとともに、粒径が略均一とされたチタンビレットからなることを特徴とするチタンスパッタリングターゲット。

【請求項 2】 上記微粒子の粒径は、約10 μ m～約500 μ mであることを特徴とする請求項 1 記載のチタンスパッタリングターゲット。

【請求項 3】 上記微粒子の粒径は、約20 μ m以下であることを特徴とする請求項 1 記載のチタンスパッタリングターゲット。

【請求項 4】 微粒子チタンボディを得るために、チタンビレットに対して制御変形及び熱処理を施し、上記チタンビレットを加熱鍛造してパンケーキとし、上記パンケーキに対して冷間加工を施し、上記パンケーキに対して熱処理を施すことを特徴とするチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 5】 上記制御変形及び熱処理を施す際に、粗粒子ビレットを用いることを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 6】 上記制御変形及び熱処理を施す際に、微粒子ビレットを用いることを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 7】 上記微粒子ビレットは、変形工程において電子ビーム製造により得られることを特徴とする請求項 6 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 8】 上記チタンビレットを熱間加工により変形することを特徴とする請求項 7 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 9】 5 インチの直径を有する上記微粒子ビレットを用いることを特徴とする請求項 6 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 10】 上記制御変形及び熱処理を施す際に、粉末を熱粉末圧密方法によって成形して得られるチタンビレットを用いることを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 11】 上記熱粉末圧密方法は、加熱等静圧圧縮成形、真空熱プレス及び熱間押し出しいずれかから選択されることを特徴とする請求項 10 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 12】 制御変形及び熱処理を 1 ステッププロセスにより行うことを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 13】 変形は、圧延、鍛造及び押し出しから選ばれ、約500℃～約1100℃で行うことを特徴とする請求項 12 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 14】 変形と熱処理とを 2 ステッププロセスで行うことを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタ

リングターゲットの製造方法。

【請求項 15】 2 番目のステップでは、約850℃以上の温度での圧延により変形を施すことを特徴とする請求項 14 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 16】 変形工程の間に中間アニール熱処理を行うことを特徴とする請求項 14 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 17】 1 番目のステップではより小さい歪みを与え、2 番目のステップではより高い歪みを与えて最終的に所望の歪みとすることを特徴とする請求項 14 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 18】 1 番目のステップではより高い歪みを与え、2 番目のステップではより小さい歪みを与えて最終的に所望の歪みとすることを特徴とする請求項 14 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 19】 熱間鍛造の温度を約600℃～約1100℃とすることを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

20 【請求項 20】 歪みが4以上となるまで熱間鍛造することを特徴とする請求項 19 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 21】 歪みが約3～約4となるまで熱間鍛造することを特徴とする請求項 19 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 22】 歪みが4以上となるまで冷間加工を行うことを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

30 【請求項 23】 約575℃～約775℃で上記パンケーキに熱処理を施すことを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 24】 熱処理を約1時間～約24時間施すことを特徴とする請求項 23 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 25】 熱処理を約1時間～約4時間施すことを特徴とする請求項 23 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 26】 均一な粒径を有し、ほぼ理想的に(103)結晶配向とされたターゲットが得られることを特徴とする請求項 4 記載のチタンスパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項 27】 微粒子多結晶高純度であり、微粒子の80%以上の結晶が(103)配向とされているとともに、粒径が略均一とされたチタンビレットからなるチタンスパッタリングターゲットを用いて、半導体基板をスパッタコーティングすることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 28】 微粒子チタンボディを得るためにチタンビレットに対して制御変形及び熱処理を施し、上記チタンビレットを加熱鍛造してパンケーキとし、上記パン

ケーキに対して冷間加工を施し、上記パンケーキに対して熱処理を施すことにより作製されたチタンスパッタリングターゲットを用いて、基板をスパッタコーティングすることを特徴とする半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的には半導体装置の製造に用いられるスパッタリングターゲットに関し、さらに詳しくは、改良されたスパッタリングのための、配向されたチタンスパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】集積回路 (I C : integrated circuit) の製造において、金属又は半金属を含有する材料を、半導体基板の表面に被着させて薄膜を形成することが行われている。この薄膜により、回路内及び I C 内の様々な素子間を接続する導電接続又はオーム接続が確保される。例えば、所望の金属からなり、半導体基板上の接触部位又はスルーホール露出面に形成された薄膜は、基板上のインカルパティブ (inculcative) 層を貫通し、絶縁層を貫通して内部接続を行う導電材料のプラグを形成する。

【 0 0 0 3 】チタン空化物 (T i N) 膜は、通常、積層型の半導体において、シリコン、酸化シリコン又はその他の絶縁材料からなる基板と、アルミニウムワイヤ、タングステンプラグ又はアルミニウムプラグ等の金属との間の絶縁層として用いられる。一方、チタン (T i) 膜は、積層型の半導体において、シリコン基板と、 T i N 又はタングステン (W) からなる上記絶縁層との間の密着性を高める層として用いられ、微小なドレイン又はゲートにおいてチタン-ケイ化物接続が図られている。 I C の製造において、平坦な基板及びパターンがプリントされた基板上に T i 膜及び T i N 膜を成膜する手法として、チタンスパッタリングターゲットを用いたマグネトロンスパッタリングが広く行われている。

【 0 0 0 4 】 T i 膜及び T i N 膜を、平坦な基板上に蒸着するにあたっては、直径 8 インチの S i 基板上に成膜される膜の厚さを均一にする必要がある。膜の均一性を

| (100) | (002) | (101) | (102) | (110) | (103) | (112) |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| <5% | 10-25% | <10% | 15-25% | <10% | 40-60% | <10% |

【 0 0 0 7 】すなわち、ターゲットのスパッタ面において、 (1 0 0) 配向とされた結晶の割合は約 5 % 未満であり、 (0 0 2) 結晶配向とされた粒子の割合は 1 0 % ~ 2 5 % 程度であり、 (1 0 1) 結晶配向とされた粒子の割合は約 1 0 % 未満であり、 (1 1 0) 結晶配向とされた粒子の割合は 1 5 % ~ 2 5 % 程度であり、 (1 0 3) 結晶配向とされた粒子の割合は 4 0 % ~ 6 0 % 程度であり、 (1 1 2) 結晶配向とされた粒子の割合は約 1 0 % 未満である。そして、このようなターゲットからス

改善するためには、ターゲット粒子の大きさを 5 0 μ m 以下に保つとともに、ターゲット粒子の結晶配向を最適にし、さらにこの 2 つのパラメータをターゲットの径方向及び厚み方向に亘って均一に保つ必要がある。一方、スルーホール等のパターンがプリントされた基板に T i 膜又は T i N 膜を蒸着するときには、幅がおよそ 0 . 2 5 μ m ~ 2 . 0 μ m であるスルーホールの底面部への被覆率が重要となる。スパッタリングを行う際に、ターゲットと基板との間に平行板を配設するか、あるいはターゲットと基板との間の距離を広くとることによって、スパッタされた原子のうち、入射角がスルーホールの底面に対して垂直とならないものを除去することにより、底面部への被覆率を向上することができる。

【 0 0 0 5 】また、被覆蒸着に用いられる従来のチタンスパッタリングターゲットにおいては、当該ターゲットを構成する粒子が大きいことと、粒子の結晶配向が大きく偏ってしまうという 2 つの問題があった。粒子が大きく、結晶配向が大きく偏ったターゲットを用いると、スパッタ蒸着率及び膜の均一性が劣化してしまう。このような、直径 1 0 mm ~ 5 0 mm という大きな粒子は、高純度の T i を電子ビームにより融解し、直径 1 2 インチ ~ 3 0 インチのピレットを鋳造する際に、 T i が高温にさらされるために形成される。ここで、粒子を小さくするために精鍊機を用いることは、当該精鍊機によってターゲットに不純物が混入し、蒸着により形成される薄膜もそれに伴い汚染され、その電気的性質が劣化し、最終的に半導体装置そのものの性能が劣化するおそれがあるため、好ましくない。したがって、従来のチタンスパッタリングターゲットは、粒子の径を 5 0 μ m より小さくするために、熱間加工、冷間加工及び熱処理を行うことによって製造されていた。この熱間加工、冷間加工及び熱処理時の温度を選択することにより、ある偏った結晶配向が形成される。したがって、従来のターゲットは、例えば下配のミラー指数で示されるように、スパッタ方向に対して垂直な方向への結晶配向が分布を有するように設計されていた。

【 0 0 0 6 】

【表 1】

| (100) | (002) | (101) | (102) | (110) | (103) | (112) |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| <5% | 10-25% | <10% | 15-25% | <10% | 40-60% | <10% |

パッタされた原子は、異なる結晶配向を有する粒子の異方質な放出の合計という結果として、その配向がコサイン角分布を示している。そして、このような均一な微粒子が変則的に配向されてなるターゲットを用いて得られる薄膜の均一性は、ある偏った結晶配向を有するターゲットを用いた場合よりも優れているということが知られている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】従来のチタンスパッタ

リングターゲットを用いて、平行板スパッタ法又はロングスロースパッタ法により、スルーホールへの蒸着を行う場合、蒸着率が減少すること、及び微小なスルーホールへの成膜が不十分となるという2つの問題が生じる。従来のチタンスパッタリングターゲットでは、その結晶配向がコサイン角分布を有しているため、スルーホールの底面に対して直角に入射する原子は、スパッタされた原子のうちの10%のみであり、その他の原子は平行板に遮断されて基板に達することができないため、スパッタ蒸着率が低下する。スパッタ蒸着率が低下すると、Ti膜の(002)配向を有する結晶の割合が少なくなり、Ti膜上に続いて成膜されるAl膜の結晶配向に悪影響を及ぼし、好ましくない。したがって、強いオーバーコサイン角分布を有するターゲットを用いることにより、スルーホールの底面に対して直角に入射するスパッタ原子の割合を増大することができる。これにより、膜質を改善、すなわち、(002)配向された結晶の割合を増すことができる。そして、ターゲットの生産性を向上し、生産コストを大幅に削減することができる。なお、8インチの直径を有するSi基板に亘って、スルーホール底面の被覆率を均一とするとともに蒸着率を向上させるためには、均一で細かい粒子を用いる必要がある。

【0009】また、ターゲットの結晶を理想的に(103)配向し、(102)配向された結晶の割合を限界値以下に抑制することにより、平行板を用いたスパッタリングの蒸着率が向上することが知られている。したがって、結晶が理想的に(103)配向されたチタンスパッタリングターゲットは、(103)配向された結晶の割合が低いチタンスパッタリングターゲットや、結晶の多くが(002)配向されたチタンスパッタリングターゲット又は結晶がランダムに配向されたチタンスパッタリングターゲットよりも高い蒸着率を得ることができる。これは、80%以上の結晶が(103)配向されたチタンスパッタリングターゲットが、強いオーバーコサイン角分布を示すことによるものである。すなわち、スパッタされた原子の多くが、基板表面に対して直角に放出されるため、平行板を配した場合における、スパッタ粒子の基板への到達率が増加するためである。さらに、結晶の多くが(103)配向されたチタンスパッタリングターゲットを用いることで、例えば幅が0.5 μm 、深さが1 μm のように、より狭くより深くなったスルーホールの被覆率が効果的に改善される。スルーホールの底面部に形成された薄膜の膜厚の、スルーホールの外側に張り出して形成された薄膜の膜厚に対する割合として定義されるステップ被覆率と、スルーホールの底面部において薄膜で被覆された領域の割合として定義される底面被覆率とは、スパッタされた原子がオーバーコサイン角分布を示すときに、100%から500%まで改善される。

【0010】これまで、スルーホールの底面被覆率を向上するために、複数の結晶配向を組み合わせたチタンスパッタリングターゲットの開発がなされてきた。例えば、好ましく(002)配向された多結晶のチタンスパッタリングターゲットが用いられていた。また、ある好ましい方向に配向された単結晶のチタンスパッタリングターゲットも用いられていた。最終的には、ターゲットと基板との間に発生するプラズマの磁場によって、スパッタされた中性原子をイオン化するとともに、その配向を制御していた。しかしながら、スパッタ蒸着率と、基板の直径方向にわたる底面被覆率の均一性とを両立することはできず、この組み合わせは、不十分であった。例えば、結晶が好ましく(002)配向されたチタンスパッタリングターゲットを用いて平行板スパッタリングを行った場合、形成されたTi膜の(002)配向度は非常に低く、好ましくない。また、単結晶のスパッタリングターゲットを用いた場合、基板直径にわたって均一な蒸着ができないという問題がある。

【0011】平行板スパッタリングの効率、及び微小なスルーホールの底面被覆率を向上するためには、基板の径方向にわたって均一な蒸着を行うとともに、より高いスパッタ蒸着率を実現する必要がある。そのためにチタンスパッタリングターゲットの粒子の大きさ、結晶配向及び構造を制御する必要があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した従来の実情に鑑みてなされたものであり、粒子の大きさ、膜構造及び結晶配向が制御されたスパッタリングターゲットを提供する。このようなスパッタリングターゲットは、基板径の均一性を維持するとともに、より高いスパッタ蒸着率を提供することができる。特に、理想的に(103)結晶配向され、均一なターゲット粒子の大きさを有する微粒子多結晶で配向された、高純度のTiスパッタリングターゲットを提供する。さらにまた、80%以上の(103)配向を維持しながら、均一なターゲットの粒子の大きさは、約10 μm ～約500 μm であり、約20 μm 以下が好ましい。

【0013】さらに、本発明は、チタンビレットに対して制御変形及び熱処理を施すことにより、微粒子チタンボディを得、さらにボディを鍛造してパンケーキを形成し、パンケーキを冷間加工し、パンケーキを熱処理するスパッタリングターゲットの製造方法を提供する。電子ビーム鍛造されたビレットを熱間加工することによって作製された直径5インチの微粒子チタンビレットが、出発材料として用いられる。

【0014】本発明は、均一な粒子の大きさを有し、理想的に(103)結晶配向され、スパッタリングを向上させる高純度チタンスパッタリングターゲット及びその製造方法を提供する。上述したように、本発明は、配向されたチタンスパッタリングターゲット及びその製造方

法を提供する。本発明のこれらの目的及び他の目的、並びに効果は、以下で詳細に説明される。

【0015】

【発明の実施の形態】チタンスパッタリングターゲットを製造する際には、チタンビレットが出発材料として用いられるが、このチタンビレットは、チタンインゴットを加熱、圧延し、鋳型によって円形状、正方形又は長方形に鋳造することによって形成される。

【0016】このチタンビレットは、微粒子ビレットであるとともに、ビレットの直径が約2インチ〜約12インチであることが好ましい。ここで、上記チタン微粒子は、その粒径が約500 μ m以下であることが好ましく、より好ましい粒径は約10 μ m〜約500 μ mである。そして、最も好ましい粒径は約20 μ m以下である。このような微粒子ビレットは、電子ビーム鋳造ビレットを鍛造又は熱間加工することによって、チタン金属を、その融解温度(T_m)の3分の1以上の温度に加熱して製造されたものであることが好ましい。高純度チタンスパッタリングターゲットを得る場合、電子ビーム融解方法及び鋳造方法によってチタンビレットを作製するのが好ましいが、インゴットからビレットを製造する他の方法も可能である。インゴットからビレットを製造する他の方法としては、従来から知られている真空アーク再溶融法(VAR: vacuum arc remelting)、真空誘導溶融法(VIM: vacuum induction melting)、加熱等静圧圧縮成形、冷間等静圧圧縮成形、焼結、プラズマアーク溶融法、プラズマ溶射法、オスプレー(登録商標)溶射法等が挙げられる。

【0017】また、粗く大きな粒子からなる粗粒子ビレットを出発材料として用いてもよい。このような粗粒子ビレットを用いる場合には、当該粗粒子ビレットは、微粒子ビレットに転換して用いられる。例えば、粗粒子ビレットは、熱変形によって5インチの直径を有する微粒子ビレットに転換される。この粗粒子ビレットから微粒子ビレットへの転換は、粗粒子ビレットを約700℃〜

| (100) | (002) | (101) | (102) | (110) | (103) | (112) |
|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 0-25% | <5% | 15-20% | <10% | 20-70% | <5% | 5-30% |

【0021】また、出発材料となるチタンビレットは、直径が約2インチ〜約12インチであることが好ましいが、チタンビレットの結晶配向及び粒子が規定されているならば、上記の大きさと異なっても構わない。ここで、チタンビレットの80%以上の結晶を(103)配向とするためには、微粒子チタンボディに対する制御変形と熱処理とを組み合わせた方法が用いられている。ここで、結晶配向は、"Elements of X-ray Diffraction" (B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishers, Reading, MA, 1956, pp. 32-78) に記されたミラー指数によって定義されたものである。第1の方法では、制御変形と熱処理とを2つのステップに分けて行う。まず第1のステッ

約1350℃の範囲の温度で加熱変形することにより、当該ビレットの直径を、最初の直径の50%とし(すなわち2:1鍛造)、続いてアニール処理及び再結晶化処理を行うことによって行われる。アニール処理及び再結晶化処理によって、材料が熱されて柔らかくなり、当該材料の結晶構造が均一なものに戻される。

【0018】さらに、出発材料となるチタンビレットは、熱粉末圧密方法によって、チタン粉末から作製されてもよい。この熱粉末圧密方法には、加熱等静圧圧縮成形、真空熱加圧法又は熱間押し出等が含まれる。この熱等方加圧法では、チタンの融解温度をT_mとすると、チタン粉末を約0.5T_m〜0.8T_mの温度に加熱するとともに、全ての方向から等しく圧力をかけてビレットを形成する。また、真空熱加圧法では、一方向のみ、通常は上下方向のみに加圧して粉末を所定の形にし、約0.5T_m〜0.8T_mの温度で加熱する。ここで、加圧工程を、加熱工程の前に行ってもよいし、又は加圧工程と加熱工程とを同時に行ってもよい。また、熱間押し出しは、ビレットを約0.5T_m〜0.8T_mの温度で加熱し、ダイ又は狭い穴から押し出すことにより、圧力を直接加えることにより行われる。

【0019】さらにまた、出発材料となるビレットとして、熱間加工又は鍛造以外の方法、例えば電子ビームにより作製された電子ビーム鋳造ビレットを用いてもよい。また、最初のインゴットのサイズによって、加えられる変形が少なくてもよい。さらに、大きさの縮小の割合が異なってもよいし、及び/又は加熱温度が異なってもよい。このように、出発材料として用いられるチタンビレットは、様々な方法で作製することができるが、その粒子は、ビレットの端部の表面に対して垂直な方向について、以下のような結晶配向とされていなければならない。

【0020】

【表2】

ブでは、微粒子チタンボディを約600℃〜約1100℃で鍛造し、真の歪みを4よりも大きくして、パンケーキを形成する。ここで、真の歪みは、(最初の高さ/最後の高さ)の自然対数で定義される("Mechanical Behavior," W. Hayden, W.G. Moffatt & J. Wulff, John Wiley & Sons, New York, 1965, p.7)。次に、第2のステップでは、パンケーキを冷間加工し真の歪みを4よりも大きくする。その後、約575℃〜775℃で、約1時間〜約24時間、パンケーキに対して熱処理を行う。微細粒子を得るためには、熱処理の時間をより短い約1時間〜4時間とするのが好ましい。

【0022】第2のステップにおいて、加熱圧延又は熱

間圧延によってパンケーキに対して変形が加えられてもよい。加熱圧延は、チタンの融解温度を T_m としたとき、約 $0.4T_m$ 以下の温度で行われる。また、熱感圧延は、 $0.4T_m \sim 0.8T_m$ 程度の温度で行われる。そして、直径が約1フィート～数フィート、幅が約2フィート～8フィートとされた2つの金属ロールが、それらの間にギャップを有して平行に並べられている。このギャップの幅は調整可能となされており、約1インチ以下まで狭められる。

【0023】また、最終的に同じ歪みが得られるならば、第1のステップでより小さい歪みを与え、第2のステップでより高い歪みを与えてもよいし、また、第1のステップでより高い歪みを与え、第2のステップでより小さい歪みを与えてもよい。また、第1及び第2のステップにおいて、4以上の歪みよりは、むしろそれよりもわずかに低い、例えば3～4というような歪みを与えられてもよい。

【0024】また、他の第2の方法として、制御変形と熱処理とを1つのステップで行ってもよい。この場合、チタンボディを $500^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ に加熱した状態で、圧延、鍛造、押出しを1つの工程で行う。そして、この方法では、上述した圧延、鍛造、押出しのいずれかの作業で最大の歪みを与える。また、それぞれの変形工程の間に、中間工程としてアニール処理を行ってもよい。

【0025】

【実験例】まず、粒径が約 $250\mu\text{m}$ の微粒子からなる直径5インチのチタン鍛造ビレットを、帯のこを用いて、2インチ×2インチ×2インチの立方体に切断した。ここで、最初の直径5インチのチタン鍛造ビレットは、直径12～30インチの電子ビーム鍛造ビレット、真空アーク再融解（VAR：vacuum arc remelting）イ

ンゴット又は粉末冶金加熱等静圧圧縮成形（PMHIP：powder metallurgy hot isostatic pressing）ビレットを熱変形することによって製造される。鍛造は、約 $700^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で行われ、最高温度は約 900°C とするのが好ましい。また、再結晶化処理の温度は、約 $575^\circ\text{C} \sim 775^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。次に、ビレットを、 600°C 、 850°C 又は 1000°C の温度のオープン中で3時間加熱した。さらに、ビレットを、水圧鍛造機を用いて熱鍛造し、厚さ1.3インチ、直径約2インチから、厚さ0.325インチ、直径約4.5インチまで、すなわち、歪みが4となるまで鍛造した。さらに、4.5インチ×0.325インチの円筒状のビレットを、0.20インチ～0.25インチの隙間を通過させ、圧延されたブランクを、隙間を通過する毎に90度回転させ、厚さ0.080インチ（歪み4.1に相当する）、直径9インチにまで圧延した。そして、このブランクを、約 $475^\circ\text{C} \sim 875^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 575°C とされたオープン中に4時間置いた。これにより、チタンが再結晶化され、粒径が $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ とされた均一な粒子が形成された。そして、再結晶化されて得られたチタンボディの結晶配向を、X線回折（“Elements of X-ray Diffraction”：B.D.Cullity, Addison-Wesley Publishers, Reading MA, 1956, pp. 303-308）によって測定し、1平方インチのサンプル面において、スパッタリング方向への結晶配向の割合を算出した。下に示す表から明らかなように、1b、2a及び3bの条件下において、80%以上の結晶を（103）配向とすることができた。しかしながら、2aの条件下においてのみ、粒子の大きさを $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ とすることができた。

【0026】

【表3】

| # | HP温度 ($^\circ\text{C}$) | 熱鍛造に よる歪み | 冷間圧延 による歪 み | 再結晶化 温度 | 粒子径 (μm) | (103) 配向% |
|----|------------------------------|--------------|-------------------|------------|--------------------------|--------------|
| 1a | 600 | 4 | 4 | 475 | 10-20 | 55-71 |
| 1b | | | | 675 | 250 | 79-99 |
| 2a | 850 | 4 | 4 | 575 | 10-20 | 79-94 |
| 3a | 1100 | 4 | 4 | 475 | 10-20 | 56-62 |
| 3b | | | | 675 | 500 | 83-98 |
| 4a | 850 | 2 | 2 | 575 | 50 ± 15 | 45-50 |

【0027】以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で、適宜変更が可能である。例えば、ビレットに上下方向ではなく横方向に圧力をかけて変形するといったように、異なる方向で

変形が行われてもよい。また、水圧鍛造の代わりにハンマー鍛造が用いられてもよい。さらに、例えば、それぞれ4の歪みを与える熱間加工と冷間加工との組み合わせではなく、5の歪みを与える熱間加工と3の歪みを与える冷間加工のように、最終的に所望の歪みが得られ

ば、異なる重みの組み合わせが用いられてもよい。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------|------|--------|-----|--------|
| | 683 | | | 683 |
| | 684 | | | 684 |
| | 685 | | | 685 Z |
| | 686 | | | 686 A |
| | 691 | | | 691 B |
| | | | | 691 C |
| | 694 | | | 694 A |
| | | | | 694 B |